

Japanese Pat. JP-A-2002-332568 (2002)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sputtering target material composed of Ag alloy and having high reflectivity and excellent sulfidation resistance.

SOLUTION: The sputtering target material is composed of the Ag alloy which is prepared by adding specific small amounts of metal component (A) selected from Ge, Ga and Sb, specific small amounts of metal component (B) selected from Au, Pd and Pt, and, if necessary, a small amount of Cu to Ag and carrying out alloying.

A sample of Ag-0.89at%Sb-0.55at%Au is disclosed.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-332568

(P2002-332568A)

(43) 公開日 平成14年11月22日 (2002. 11. 22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 2 3 C 14/34		C 2 3 C 14/34	A 4 K 0 2 9
C 2 2 C 5/06		C 2 2 C 5/06	Z 5 D 0 2 9
G 1 1 B 7/24	5 3 8	G 1 1 B 7/24	5 3 8 E 5 D 1 2 1
			5 3 8 G
7/26	5 3 1	7/26	5 3 1
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-138674(P2001-138674)

(22) 出願日 平成13年 5 月 9 日 (2001. 5. 9)

(71) 出願人 000198709

石福金属興業株式会社

東京都千代田区内神田 3 丁目20番 7 号

(72) 発明者 長谷川 浩一

埼玉県草加市青柳 2 丁目12番30号 石福金属興業株式会社草加第一工場内研究部

(72) 発明者 石井 信雄

埼玉県草加市青柳 2 丁目12番30号 石福金属興業株式会社草加第一工場内研究部

(74) 代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スパッタリングターゲット材

(57) 【要約】

【課題】 A g 合金から構成された、高い反射率を有し且つ耐硫化性に優れたスパッタリングターゲット材を提供すること。

【解決手段】 A g に、特定少量の G e、G a および S b から選ばれる金属成分 (A)、特定少量の A u、P d、P t から選ばれる金属成分 (B)、及び場合により、少量の C u を添加して合金化してなる A g 合金から構成されたスパッタリングターゲット材。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Agに、Ge、GaおよびSbから選ばれる少なくとも1種の金属成分(A) 0.1~4.9mass%とAu、PdおよびPtから選ばれる少なくとも1種の金属成分(B) 0.1~4.9mass%を添加してなり、金属成分(A)と金属成分(B)の合計添加量が0.2~5mass%であるAg合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する高耐食性薄膜形成用スパッタリングターゲット材。

【請求項2】 Agに、Ge、GaおよびSbから選ばれる少なくとも1種の金属成分(A) 0.05~4.85mass%とAu、Pd及びPtから選ばれる少なくとも1種の金属成分(B) 0.1~4.9mass%とCu 0.05~4.85mass%を添加してなり、金属成分(A)と金属成分(B)とCuの合計添加量が0.2~5mass%であるAg合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する高耐食性薄膜形成用スパッタリングターゲット材。

【請求項3】 請求項1に記載のスパッタリングターゲット材を用いて形成された高反射率を有する高耐食性薄膜。

【請求項4】 請求項2に記載のスパッタリングターゲット材を用いて形成された高反射率を有する高耐食性薄膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い反射率を維持しながら耐食性、特に耐ハロゲン性、耐酸化性、耐硫化性を向上させた薄膜形成用スパッタリングターゲット材、およびこのスパッタリングターゲット材を用いて形成された薄膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術及びその課題】CD (Compact Disc)、DVD (Digital Versatile Disc)等の光学記録媒体に使用されている反射膜や、反射型STN (Super Twist Nematic) 液晶表示装置、有機EL (Electro luminescence) 表示装置等の表示装置に使用されている光反射性導電膜には、一般に、AlやAl合金が使用されている。

【0003】上記の光学記録媒体や液晶表示装置、有機EL表示装置などの用途に使用される光反射性薄膜は、一般に、所望とする性質をもつスパッタリングターゲット材を作製し、そのスパッタリングターゲット材を使用してRF (高周波) スパッタリング法やDC (直流) スパッタリング法により成膜することにより製造されている。

【0004】上記の方法で製造されるAlやAl合金からなる薄膜は、ある程度の反射率を有しかつ電気抵抗が低く、しかも、表層に不動態皮膜を形成するため、空気中においても安定した耐食性を有するが、AlやAl合

金からなる薄膜の反射率は、例えば波長が700nmの光の場合80%程度であり、高反射率が要求される用途に対しては十分に満足できるものではない。

【0005】そのため、高い反射率を有する薄膜が要求される、例えばCD-RやDVDに代表される光ディスク媒体には、スパッタリングターゲット材としてAlまたはAl合金に代わりに、AuやAgを使用して薄膜を形成することが提案されており、また、反射型STN液晶表示装置についても、薄膜材料として反射率の高いAgを使用することが提案されている。

【0006】しかしながら、Auは高価であり、また、Agは、Alと比較して、耐食性、特に耐ハロゲン(Cl等)性、耐酸化性、耐硫化性に問題がある。例えば、Agは、Clのようなハロゲン元素と反応すると、変色し反射率が低下し、また、硫黄や酸素と反応すると、Agの硫化物や酸化物を生成して黒色化し反射率が低下する。

【0007】そのため、例えば、特開平7-3363号公報には、Agに少量のMgを添加して合金化することにより、また、特開2000-109943公報には、Agに少量のPdを添加して合金化することにより、Agの耐食性(耐ハロゲン性、耐酸化性、耐硫化性)を向上させることが提案されている。

【0008】しかしながら、これらのAg合金化によっても、Agの十分な耐食性が得られず、あるいは耐食性、特に耐ハロゲン(Cl等)性はある程度向上するものの、耐硫化性についてはAgとあまり変わらず十分な耐食性が得られない等の問題がある。

【0009】本発明の目的は、高い反射率を維持しながら、耐食性、特に、耐ハロゲン性、耐酸化性、耐硫化性が改善されたAg合金からなる薄膜形成用のスパッタリングターゲット材を提供することである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、今回、Agに、特定少量のGe、Ga、Sbの少なくとも1種と、特定少量のAu、Pd、Ptの少なくとも1種を添加して合金化すると、これら両金属成分が相乗的に作用して、Agがもつ高い反射率を維持しつつ、耐食性、特に、耐ハロゲン性、耐酸化性、耐硫化性が格段に向上したAg合金が得られること、さらにCuを少量添加して合金化すると、耐食性、特に耐ハロゲン性、耐硫化性がより一層向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】かくして、本発明は、Agに、Ge、GaおよびSbから選ばれる少なくとも1種の金属成分(A) 0.1~4.9mass%とAu、PdおよびPtから選ばれる少なくとも1種の金属成分(B) 0.1~4.9mass%を添加してなり、金属成分(A)と金属成分(B)の合計添加量が0.2~5mass%であるAg合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する

高耐食性薄膜形成用スパッタリングターゲット材を提供するものである。

【0012】本発明は、また、Agに、Ge、GaおよびSbから選ばれる少なくとも1種の金属成分(A) 0.05~4.85mass%とAu、Pd及びPtから選ばれる少なくとも1種の金属成分(B) 0.1~4.9mass%とCu 0.05~4.85mass%を添加してなり、金属成分(A)と金属成分(B)とCuの合計添加量が0.2~5mass%であるAg合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する高耐食性薄膜形成用スパッタリングターゲット材を提供するものである。

【0013】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のスパッタリングターゲット材は、Agをベースとし、これにGe、GaおよびSbから選ばれる金属成分(A)と、Au、PdおよびPtから選ばれる金属成分(B)、さらに場合によりCuを添加し合金化してなるAg合金からなるものである。

【0015】上記金属成分(A)としては、Ge、GaおよびSbをそれぞれ単独で使うことができ、又は2種もしくは3種を併用してもよい。これら金属成分(A)の添加量は、Cuを添加しない場合には、合計で0.1~4.9mass%、好ましくは0.3~3mass%の範囲内、そしてCuを添加する場合には、合計で0.1~4.85mass%、好ましくは0.3~3mass%の範囲内とすることができるが、特に、Geは0.1~2mass%、Gaは0.1~1.5mass%、そしてSbは0.1~1.5mass%の範囲内で使用するのが好適である。

【0016】また、上記金属成分(B)は、Au、Pd、Ptのそれぞれを単独で使うことができ、又は2種もしくは3種を併用してもよい。これら金属成分(B)の添加量は、Cuを添加するしないにかかわらず、合計で0.1~4.9mass%、好ましくは0.5~3mass%の範囲内とすることができる。

【0017】Ag合金中の金属成分(A)と金属成分(B)の相対的比率は、特に制限されるものではなく、各金属成分の上記添加量範囲内で任意に変えることができるが、一般には、金属成分(A)/金属成分(B)のmass比で1/2~2/1、特に4/5~5/4の範囲内が適当である。

【0018】さらに、Ag合金中の金属成分(A)と金属成分(B)の合計添加量は、Cuを添加しない場合には、0.2~5mass%、好ましくは1~3mass%の範囲内とすることができる。

【0019】他方、必要に応じて添加されるCuは、金属成分(A)と金属成分(B)の合計に対して0.05~4.85mass%、好ましくは0.5~3mass%の範囲内で使用することができる。その際のAg合金中の上記金属成分(A)と金属成分(B)とCuの合計添加量は

0.2~5mass%、好ましくは0.5~3mass%の範囲内とすることができ、また、Ag合金中の金属成分(A)と金属成分(B)とCuの相対的比率は、特に制限されるものではなく、各金属成分の上記添加量範囲内で任意に変えることができるが、一般には、金属成分(A)及び金属成分(B)は、金属成分(A)/金属成分(B)のmass比で、1/2~2/1、特に4/5~5/4の範囲内が適当であり、Cuは、Cu/金属成分(A)+(B)のmass比で、1/5~3/2、特に1/2~1/1の範囲内が適当である。

【0020】Ag合金は、例えば、Agに、上記の金属成分(A)及び金属成分(B)ならびに場合によりさらにCuを上記の量で添加し、ガス炉、高周波溶解炉などの適当な金属溶解炉内で約1000~約1050℃の温度で熔融することにより製造することができる。溶解時の雰囲気は空气中で十分であるが、必要に応じ、不活性ガス雰囲気又は真空を使用してもよい。

【0021】原料として使用されるAg、金属成分(A)(Ge、Ga、Sb)及び金属成分(B)(Au、Pd、Pt)ならびにCuは、粒状、板状、塊状等の形態で市販されているものを使用することができるが、通常、純度が99.9%以上、特に99.95%以上のものが好適である。

【0022】かくして、Ag中に、金属成分(A)及び金属成分(B)をそれぞれ前記の割合で含有するAg合金が得られる。このAg合金から構成されるスパッタリングターゲット材は、Agが本来もつ高い反射率を維持しており、しかも、耐ハロゲン(特にCl)性、耐酸化性、耐硫化性などの耐食性が、従来のAg-Mg合金やAg-Pd合金に比べて、はるかに向上している。

【0023】したがって、本発明の上記Ag合金から構成されるスパッタリングターゲット材は、高反射率が要求されるCD-RやDVDに代表される光ディスク媒体の反射膜用として、また、反射型STN液晶表示装置や有機EL表示装置などの光反射性薄膜用として有利に使用することができる。

【0024】本発明のAg合金から構成されるスパッタリングターゲット材からの反射膜の形成は、それ自体既知のスパッタリング法、例えば、高周波(RF)スパッタリング法、直流(DC)スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法等により行なうことができる。

【0025】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

【0026】

【実施例】実施例1~6及び比較例1~7

Agに、下記表1に示す量の金属成分(A)(Ge、Ga、Sb)、金属成分(B)(Au、Pd、Pt)及び場合によりCuを加え、ガス炉内で約1050℃の温度に加熱して熔融した後、鋳型で鋳造し、加工してスパッタリングターゲット材を作製した。

【0027】

【表1】

表1

	試料No.	組成
実施例	1	Ag-1mass%Ga-0.7mass%Pd
	2	Ag-1mass%Ge-1mass%Au
	3	Ag-1mass%Sb-1mass%Au
	4	Ag-0.7mass%Ge-1mass%Au
	5	Ag-0.5mass%In-1mass%Au-0.5mass%Cu
	6	Ag-0.7mass%Ge-0.7mass%Pt
比較例	1	Ag-0.01mass%Sb-0.01mass%Au-0.1%Cu
	2	Ag-2mass%Ga-4mass%Pd
	3	Ag-1mass%Au
	4	Ag-1mass%Pd
	5	Ag-1mass%Sb
	6	Ag
	7	Ag-0.9mass%Pd-1mass%Cu

【0028】このスパッタリングターゲット材を用い、RFスパッタリング法により、ガラス基板上に厚さが約200nmの薄膜を形成させた。

【0029】得られた薄膜が付着したガラス基板を大気中に暴露して耐酸化性を試験した。また、薄膜が付着した別のガラス基板をそれぞれ10%食塩(NaCl)水溶液中及び0.01%硫化ナトリウム(Na<sub>2</sub>S)水溶液中に浸漬して耐ハロゲン(塩素)性及び耐硫化性を試験した。各試験において、所定時間後の薄膜の状態を目視で評価した。結果を下記表2に示す。

【0030】

表2

		耐候性試験結果			耐硫化性試験結果		
		大気暴露試験(大気中放置)	浸漬試験(10%NaCl水溶液)		浸漬試験(0.01%Na <sub>2</sub> S水溶液)		
		暴露時間	浸漬時間		浸漬時間		
		24Hr	10Hr	24Hr	3min	10min	30min
実施例	1	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色
	2	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色
	3	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色
	4	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色
	5	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色
	6	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色
比較例	1	薄茶に変色	黄色に変色	黄色に変色	茶色	黒紫色	黒紫色
	2	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色
	3	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	茶色に変色	濃茶色に変色
	4	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	茶色に変色	濃茶色に変色
	5	薄茶に変色	黄色に変色	黄色に変色	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色
	6	薄茶(一部に濃茶)に変色	黄色に変色	黄色に変色	茶色	黒紫色	黒紫色
	7	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	茶色に変色	濃茶色に変色

【0031】また、得られた作製直後の薄膜の500～700nmの波長域における光の反射率(垂直入射光)を測定したところ、実施例1～6の薄膜の反射率はい

れも90%以上であった。一方、比較例2の薄膜の反射率は80～90%であり、反射率が低かった。

フロントページの続き

(72)発明者 朝木 知美  
埼玉県草加市青柳2丁目12番30号 石福金  
属興業株式会社草加第一工場内研究部

Fターム(参考) 4K029 AA09 AA24 BA22 BC01 BD09  
CA05 DC04  
5D029 MA13  
5D121 AA05 EE03 EE09